# BEITRÄGE

## zur Aufklärung der

# Konstitution des Curcumons

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

FRITZ SCHÜTZ
aus Basel

ÉDITIONS « ALSATIA » MULHOUSE
1925

# BEITRÄGE

## zur Aufklärung der

# Konstitution des Curcumons

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

FRITZ SCHÜTZ
**aus Basel**

ÉDITIONS « ALSATIA » MULHOUSE
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

*Basel,* den 25. November 1924.

**Prof. Dr F. Zschokke**
Dekan.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0114

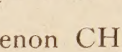
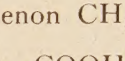
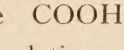
# EINLEITUNG

Den beiden amerikanischen Forschern Jackson und Menke[1]) ist es im Jahre 1882 gelungen als Hauptbestandteil des Curcumaöls einen Alkohol zu isolieren, vom Kp = 158—163° bei 11—12 mm Druck und der Bruttoformel $C_{19}H_{28}O$ oder $C_{13}H_{18}O$. Sie gaben ihm den Namen Turmerol. Sie konnten daraus über das Natriumsalz mit Isobutyljodid den Isobutyläther darstellen, ferner durch Erhitzen mit Salzsäure das Chlorid $C_{19}H_{27}Cl$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten sie neben Terephtalsäure $COOH-C_6H_4-COOH$ die Turmerinsäure $C_{11}H_{14}O_2$ und daraus durch weitere Oxydation eine zweibasige Säure $C_{10}H_{12}O_4$, die Apoturmerinsäure.

Rupe und seinen Schülern ist es nie gelungen aus dem Curcumaöl einen Körper von den Eigenschaften des Turmerols zu gewinnen. Hingegen erhielten Rupe, Luksch und Steinbach[2]) durch mehrstündiges Kochen von Curcumaöl mit Alkohol und 30%iger Kalilauge ein Keton, dem sie den Trivialnamen Curcumon gaben. Das Curcumon ist ein farbloses Oel vom Kp = 121° bei 10 mm Druck und der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O$. Durch den oxydativen Abbau die-

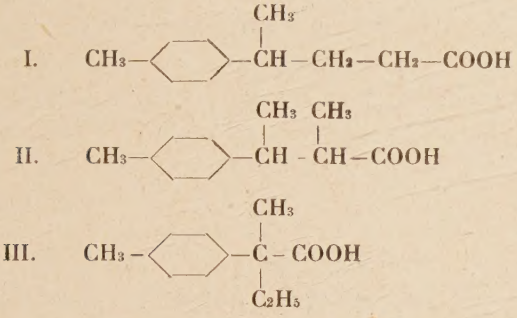
[1]) Jackson & Menke, Amer. Chem. Journ. 4, 77, 368 (1882)
6, 81 (1884)

[2]) Rupe, Luksch & Steinbach, Ber. 42, 2515 (1919)

ses Ketons erhielten Rupe und Steinbach[1]) einigermassen einen Einblick in die Konstitution des Curcumons. Bei der Oxydation mit Kaliumpermagnat konnten sie sicher Terephtalsäure COOH–  –COOH, p-Methylacetophenon $CH_3$–  –$CO\text{-}CH_3$ und p-Acetylbenzoesäure COOH–  –$CO\text{-}CH_3$ nachweisen. Bei der Oxydation mit Unterbromigersäure entstand eine wasserdampfflüchtige Säure von der Bruttoformel $C_{12}H_{16}O_2$, die unter 12 mm Druck bei 168—170° destilliert, bei 33—34° schmilzt und optisch aktiv ist. Sie ist aus dem Curcumon entstanden durch Ersatz der —CO—$CH_3$ Gruppe durch die COOH Gruppe und erhielt von den genannten Autoren den Namen Curcumasäure. Sie gleicht in verschiedenen Beziehungen der von Jackson und Menke gefundenen Turmerinsäure. Beide Säuren haben den gleichen Schmelzpunkt 34—35°, und die Calciumsalze beider Säuren kristallisieren mit 3 Mol Kristallwasser. Zur weiteren Aufklärung schritten Rupe und Steinbach zur Oxydation der Curcumasäure. Mit Kaliumpermagnat erhielten sie wieder p-Methylacetophenon und Terephtalsäure, ferner entstand eine zweibasige Säure von der Formel $C_{12}H_{14}O_4$ und dem Schmelzpunkt 226—228°, sie schien der Apoturmerinsäure von Jackson und Menke entsprechend zu sein. Als Resultat dieser Arbeiten konnte nun mit Sicherheit angenommen werden, dass das Curcumon und die Curcumasäure aus einem Benzolkern mit zwei paraständigen Seitenketten besteht, und dass das asymetrische Kohlenstoffatom in der zweiten Stellung zum Benzolkern anzunehmen ist. Legt man

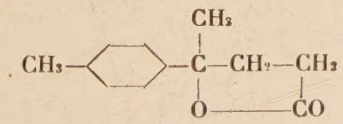
[1]) Ber. 43, 3465 (1910)

noch die Brutto-Formel $C_{12}H_{16}O_2$ zu Grunde, so sind drei Formeln der Curcumasäure möglich:



Rupe und Steinbach[1]) griffen nun Formel I heraus und schritten zur Synthese der-$\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-n-buttersäure: $CH_3$—⟨⟩—$CH(CH_3)$—$CH_2$—$CH_2$—$COOH$.

Sie ist in vielen Eigenschaften der Curcumasäure ähnlich, Abweichungen der Schmelz- und Siedepunkte (auch einiger Derivate) lassen sich leicht durch die optische Aktivität bezw. Inaktivität der beiden Säuren erklären. Ein bedeutender Unterschied aber zeigt sich bei der Oxydation der Methyl-tolyl-buttersäure mit Kaliumpermanganat. An Stelle der erwarteten zweibasischen Säure entsteht ein Lakton von der Formel:



Steinbach war es nicht mehr vergönnt das Methylketon der $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-n-buttersäure darzustellen, das isomer vermutlich sogar identisch dem Curcumon ist. Nach kurzer Krankheit starb er im Jahre 1909 in

[1]) Ber. 44, 584.

Nancy. Im Winter 1921/22 betraute mich Herr Prof. H. Rupe mit der Ausarbeitung der Synthese der Methyl-tolyl-buttersäure und deren Weiterführung zum Methylketon. Ich war mitten in der Arbeit, als durch die Untersuchung von St. Gadient[1]) und Fr. Wiederkehr[2]) die bisherige Ansicht, die Curcumasäure besitze die Bruttoformel $C_{12}H_{16}O_2$ widerlegt und die neue Formel $C_{11}H_{14}O_2$ aufgestellt wurde. Gadient erhielt durch Ozonisierung von Curcumaöl eine Säure von der Formel $C_{11}H_{14}O_2$, der er den Namen Ozonsäure gab, Schmelzpunkt 33,5°. Sie ist auf entsprechende Weise entstanden wie die Curcumasäure, die durch Oxydation von Curcumaöl mit unterbromiger Säure erhalten wird. Die beiden Säuren zeigten auch enge Beziehungen, besonders stimmten die Schmelzpunkte der p-Toluidide überein, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Aber erst Wiederkehr ist es gelungen durch genaue Untersuchung und Gegenüberstellung der beiden Säuren zu beweisen, dass die Curcumasäure identisch mit der Ozonsäure ist. An Hand von reinen Präparaten der Säuren erhielt er Analysen ,die der Curcumasäure die Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_2$ zusprachen und diejenige der Ozonsäure von der gleichen Grösse bestätigten. Er fand bei beiden Säuren einen höheren aber übereinstimmenden Schmelzpunkt bei 42°, sowie ein Ca-Salz, das nicht mit 3 sondern mit 4 Molekülen Wasser kristallisiert. Da auch die Siedepunkte der Säuren, sowie die optischen Konstanten miteinander übereinstimmten, war der Beweis erbracht, dass die Curcumasäure identisch mit der Ozonsäure ist, und folglich eine Säure gesucht werden muss, die nach ihrer Struktur

---

[1]) Gadient, Diss. Basel 1922.

[2]) Wiederkehr, Diss. Basel 1924.

prädestiniert ist, bei der Oxydation die verlangten Produkte zu liefern und der Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_2$ entspricht.

Ich habe hier nur einen kleinen Auszug aus der grossen Reihe der Untersuchungen über das Curcumaöl wiedergegeben, meistens Angaben, die ich zum Verständnis meiner Arbeit voraussetzen musste.

Im übrigen verweise ich auf die folgenden Literaturangaben:

*Jackson, Menke* und *Warren:*

Proc. of the Am. Acad. of Arts & Sciences 17,112; 18,8; 19,215,280. Ber. 15,1761; 16,571.

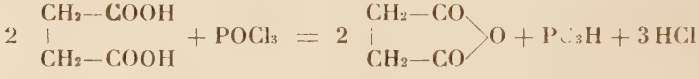
# THEORETISCHER TEIL.

## 1. Kapitel:

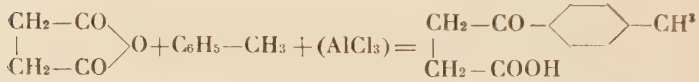
### *Synthese des 5-p-Tolylhexanon 2.*

Ausgangsmaterialien:

Bernsteinsäureanhydrid, die erste Stufe der Ausgangsmaterialien, stellte ich nach Volhard[1]) aus Bernsteinsäure und Phosphoroxychlorid dar:



Nach den Angaben von Katzenellenbogen[2]) erhielt ich daraus durch Einwirkung von absolutem, thiophenfreiem Toluol und bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid in guter Ausbeute die β-p-Toluylpropionsäure:



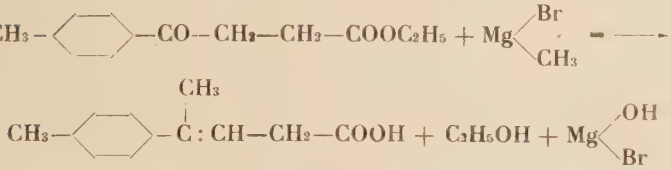
Aus dem Aethylester dieser Säure, der durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung leicht

[1]) Ann. 242, 150

[2]) Ber. 34, 3828 (1901)

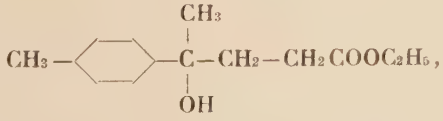
dargestellt werden kann, erhielt ich nun durch Umsetzung mit Magnesiumbrommethyl die γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure.

*γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure aus dem β-p-toluyl-propionsäureäthylester.*



Bei der Darstellung dieser Säure wich ich von dem von Rupe und Steinbach[1]) angegebenen Verfahren insofern ab, als ich zur Herstellung des Grignardsalzes an Stelle von Jodmethyl das billigere Brommethyl verwendete. Es geschah dies rein aus ökonomischen Gründen, denn um die gewünschte Säure in einigermassen guten Ausbeuten zu erhalten, muss man einen zwei- bis dreifachen Ueberschuss an Grignardsalz verwenden. Es ist auch unbedingt nötig, dass man das Methylmagnesiumbromid zu der Lösung des Esters tropfen lässt, ansonst die Reaktion in einem andern, noch zu besprechenden, Sinne verläuft.

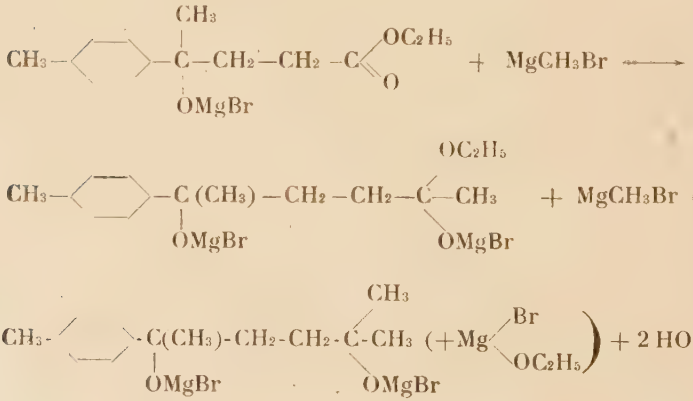
Bei der Synthese entsteht entgegen der Erwartung nicht der γ-Methyl-γ-p-tolyl-γ-oxy-buttersäureäthylester:



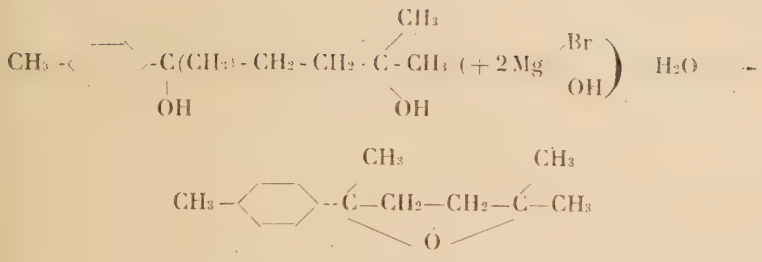
sondern es bildet sich direkt die γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure. Der Ester ist also merkwürdiger-

[1]) Ber. 44, 584 (1911)

weise verseift und zugleich ein Molekül Wasser abgespalten worden. Die Vermutung liegt nun nahe, dass bei der Zersetzung des Additionsproduktes sofort die Wasserabspaltung und erst später die Verseifung des Esters stattfindet, denn wäre es umgekehrt, so müsste entsprechend den allgemeinen Eigenschaften der entstandenen $\gamma$-Oxysäure in der Hauptsache ein Lacton entstehen. Ich betrachte es deshalb nicht als ausgeschlossen, dass es Rupe und Steinbach[1]) gelungen ist, den Ester der ungesättigten Säure zu isolieren, trotzdem es mir nie möglich war diesen Körper bei der Synthese als Nebenprodukt wahrzunehmen. Die Ausbeuten an $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-isocrotonsäure konnten nie als gute bezeichnet werden, im besten Falle erhielt ich 64 % der Theorie. Der Grund liegt in der Bildung eines bisher unbekannten Oxydes, dem 1-p-Tolyl-1.4.4-trimethyltetrahydrofuran, das durch weitere Einwirkung des Grignardsalzes auf die Estergruppe des Additionsproduktes nach folgender Gleichung entsteht:



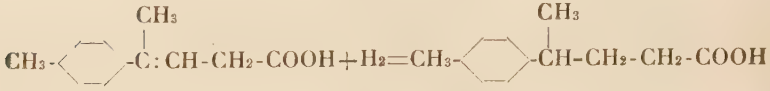
[1]) loc. cit.



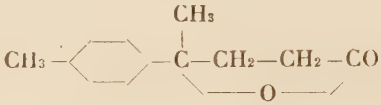
Für ein Molekül Ketoester werden folglich zum Teil 3 Moleküle Grinardsalz benötigt, wodurch natürlich weniger Ketoester umgesetzt wird, was aber auch den gewaltigen Ueberschuss an Methylmagnesiumbromid erklärt, der bei der Reaktion aufgebraucht wird. Die Einwendung, dass in diesem Falle der mehrfache Ueberschuss an Grignardsalz eher ein Fehler sei, wäre richtig und wurde von mir auch beachtet. Ich stellte Versuche an mit molekularen Mengen Methylmagnesiumjodid und Ketoester und konnte nun die Beobachtung machen, dass das Verhältnis ungesättigte Säure zu Oxyd ungefähr gleich blieb, während das Verhältnis ungesättigte Säure plus Oxyd zu unverändertem Ketoester zu Gunsten des letzteren Faktors grösser wurde.

Logischerweise musste man nun annehmen, dass beim Einfliessen des Ketoesters zur dreifachen molekularen Menge Grignardsalz das Oxyd als Hauptprodukt entsteht, denn auf diese Weise hat jedes Molekül Ester die Gelegenheit sich mit 3 Molekülen Methylmagnesiumjodid umzusetzen. Der Versuch bestätigte diese Annahme zum grossen Teil, die Ausbeute an Oxyd betrug bei der Einwirkung des Grignardsalzes auf den Ketoester nur 12,6 % der Theorie, stieg aber auf 43 %, wenn man die Reaktion in umgekehrtem Sinne leitete.

*Reduktion der γ-Methyl-γ-p-tolylisocrotonsäure zur γ-Methyl-γ-p-tolyl-n-buttersäure mit Nickel und Wasserstoff.*



Rupe und Steinbach[1]) mussten zur Reduktion der γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure zuerst das Lacton der γ-Methyl-γ-p-tolyl-oxy-n-buttersäure



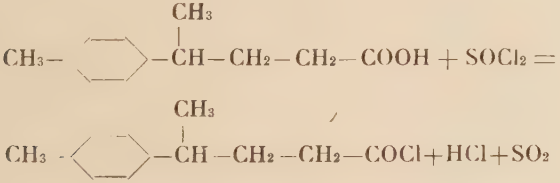
herstellen und dieses mit Jodwasserstoff zur γ-Methyl-γ-p-tolyl-n-buttersäure reduzieren. Durch die direkte Reduktion mit pyrophorem Nickel und Wasserstoff konnte diese langwierige und teure Methode mit bedeutender Verbesserung der Ausbeute umgangen werden. Bei der Herstellung des Lactones betrug die Ausbeute nur 86 % und fiel bei der Reduktion mit Jodwasserstoff auf 74 % der Theorie. Die direkte Hydrierung lieferte hingegen eine durchschnittliche Ausbeute von 93 %. Zum Beginn nahm ich die Reduktion auf gewöhnliche Art vor, indem ich die freie ungesättigte Säure in 57 %-igem Alkohol löste, die entsprechende Menge Nickelkatalysator zugab und unter Schütteln Wasserstoff einleitete. Die Wasserstoffaufnahme verlief jedoch ziemlich träge, und ich erhielt nie ein vollständig gesättigtes Produkt. Viel bessere Resultate lieferte die Reduktion einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes, sowohl was Ausbeute als auch Reinheit des Produktes anbelangt.

[1]) Loc. cit.

Eine einmalige Destillation unter vermindertem Druck zeitigte eine nach kurzem Stehen erstarrende Säure vom Schmelzpunkt 32°. Noch speziell über das Calciumsalz oder den Aethylester gereinigte Produkte bestätigten den angegebenen Schmelzpunkt vollkommen.

### *Darstellung des 5-p-Tolylhexanon 2* aus dem *γ-Methyl-γ-p-tolyl-n-buttersäurechlorid.*

Das Säurechlorid wurde schon von Rupe und Steinbach[1]) bei der Darstellung des Toluidinderivates verwendet. Sie stellten es in Benzollösung mit Phosphortrichlorid her, isolierten und untersuchten es aber nicht. Ich verwendete zur Darstellung ausschliesslich Thionylchlorid:

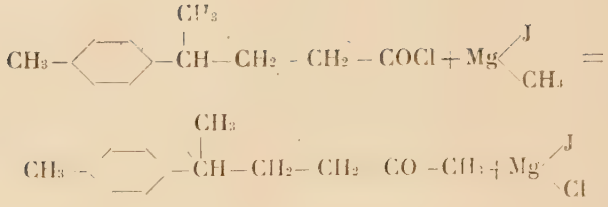


Anfänglich arbeitete ich ohne Verdünnungsmittel und erst die jeweilige ziemlich starke Verharzung veranlasste mich die Reaktion in Benzollösung vorzunehmen. Ich erzielte so eine Mehrausbeute von 20% an reinem Säurechlorid.

Angelehnt an eine von Meerwein erwähnte Methode zur Darstellung des Campholsäuremethylketons $C_9H_{17}—CO—CH_3$, versuchte ich das 5-p-Tolylhexanon 2 durch Einwirkung von einem Molekül Methylmagnesiumjodid auf das Säurechlorid zu erhalten:

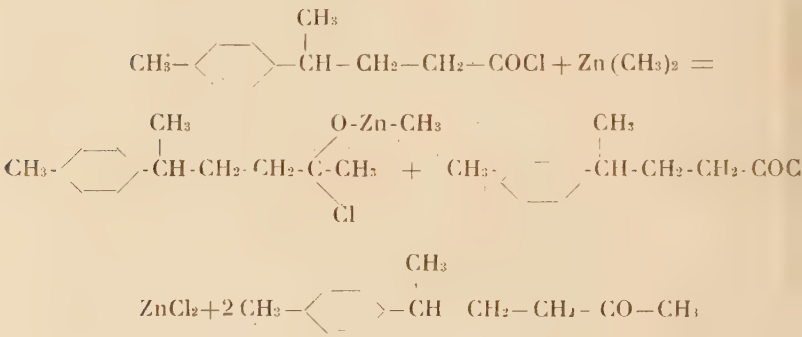
---

[1]) loc. cit.



Jedoch erzielte ich keine guten Resultate; nur mit Mühe gelang es den Körper von den verschiedenen Nebenprodukten zu isolieren und rein darzustellen.

Das zur Untersuchung gelangte Keton stellte ich nach dem Verfahren von A. Freund aus dem $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-n-buttersäurechlorid und Zinkdimethyl dar und verwendete dabei die Versuchsanordnung von Kloppenburg[1]):



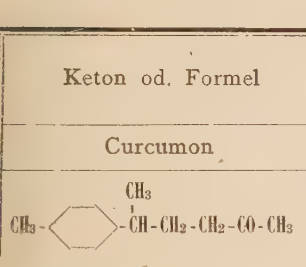
Das Keton siedet unter 11,5 mm bei 141—141,5° und besitzt einen scharfen, aromatischen Geruch. Beim längeren Stehen färbt es sich schwach gelb.

Nach unserer Ansicht sollte nun das $\gamma$-p-Tolylhexanon z identisch oder mindestens isomer dem Curcumon sein (siehe Einleitung). Zur Charakterisierung stellte ich die entsprechenden Derivate her,

---

[1]) Kloppenburg, Diss. Basel 1919.

die von Rupe und Steinbach[1]) beim Curcumon dargestellt und beschrieben wurden. Jedoch schlossen die physikalischen Konstanten der beiden Ketone und ihrer Abkömmlinge die Identität aus, wie aus folgender Tabelle ohne weiteres zu ersehen ist:

| Keton od. Formel | Keton Sdp. | Semicarbazon Smp. | Oxim Sdp. | Benzylidenderiv. Smp. |
|---|---|---|---|---|
| Curcumon | 122°,11 mm | 120—121° | 159°,11 mm | 106° |
|  | 141—141,5° 11,5 mm | 142° | 167°,8 mm | 69° |

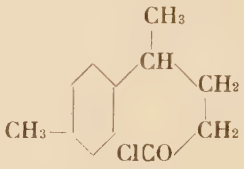
Trotz der einwandfreien Konstitution des γ-p-Tolylhexanon 2, versuchte ich zum Vergleiche das Keton mit Natriumhypobromit oder Kaliumpermanganat oxydativ abzubauen. Beide Versuche verliefen sozusagen resultatlos. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit erhielt ich, neben zumeist unverändertem Keton, geringe Mengen eines alkalilöslichen Oeles, vermutlich der γ-Methyl-γ-p-tolyl-n-buttersäure, jedoch gelang es mir nicht den sicheren Nachweis zu erbringen. Dem Kaliumpermanganat gegenüber scheint der Körper noch beständiger zu sein. Tagelanges Schütteln lieferte nach Verbrauch von wenigen ccm 4proz. Kaliumpermanganatlösung, mit Ausnahme der Versuchsverluste, das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

[1]) Ber. 43, 3465 (1910)

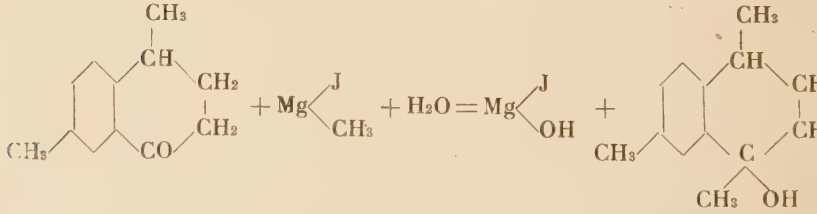
## 2. Kapitel:

### *Synthesen aus dem Gebiete des 1,6-Dimethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtalins.*

Das γ-Methyl-γ-p-tolyl-n-buttersäurechlorid ist ein Körper, der nach seiner Struktur, man kann sagen, dazu bestimmt ist mit guter Ausbeute einen Ringschluss zu bilden:

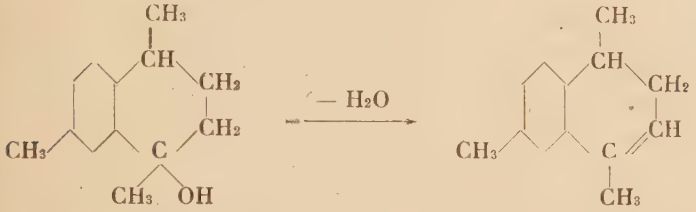


Unsere Erwartungen gingen auch vollkommen in Erfüllung. Nach der Methode von Friedel und Crafts lieferte es bei Anwesenheit von $AlCl_3$ den Ringschluss mit 94 % der theoretischen Ausbeute. Durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das entstandene 1,6-Dimethyl-4-Keto-tetrahydronaphtalin sollte man den tertiären Alkohol 1,4,6-Trimethyltetrahydronaphtalin-4-ol erwarten:



Jedoch gelang es nur schwierig und durch ganz vorsichtiges Arbeiten in der Kälte den gewünschten

Körper als Endprodukt der Reaktion zu erhalten, gewöhnlich spaltete der entstandene Alkohol freiwillig Wasser ab und ging in den ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{16}$ über:



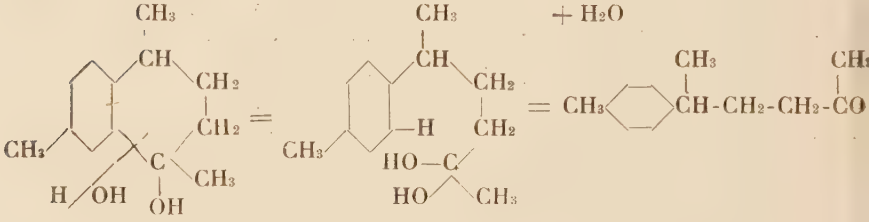

Ist die Wasserabspaltung einmal erfolgt, so gelingt es nicht mehr den primär entstandenen tertiären Alkohol durch Addition eines Moleküls Wasser zurückzugewinnen. Das 1,4,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphtalin scheint zu Additionsreaktionen überhaupt wenig geeignet zu sein, Bromwasserstoff lagert es allerdings an, es gelingt aber nicht den Körper zu isolieren, sofort tritt eine energische Bromwasserstoffabspaltung ein.

Der tertiäre Alkohol bildet frisch destilliert ein farbloses, syrupöses Oel, das beim Stehen allmählich zu weissen Kristallen erstarrt. Es hat die gleiche Bruttoformel $C_{13}H_{18}O$, wie das Turmerol von Jackson und Menke[1]) und wie dieses besitzt es eine tertiäre Alkoholgruppe. Allerdings addiert es kein Brom, und auch sein Siedepunkt liegt 20° niedriger als der des Turmerols. Trotzdem konnte eine Uebereinstimmung der beiden Körper nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, denn schon Rupe, Luksch und Steinbach[2]) zweifelten an der vollkommenen Ein-

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. 42, 2516 (1909)

heitlichkeit des von Jackson und Menke beschriebenen Turmerols. Beachtet man noch, dass Wiederkehr[1]) bei der Oxydation von Curcumon beim Destillieren mit Bleioxyd Naphtalin nachweisen konnte, so waren Tatsachen genug vorhanden, die eine diesbezgl. Untersuchung erforderten.

Gewissheit musste ich erhalten, wenn ich nach folgender Ueberlegung vorging: Nach Jackson und Menke ist das Turmerol der Hauptbestandteil des Curcumaöls, es muss folglich auch der Körper sein, aus dem beim Kochen des Curcumaöls[2]) mit starker Kalilauge das Curcumon entsteht. Man kann sich den Vorgang als Hydrolyse nach folgender Gleichung vorstellen:



Ich stellte deshalb mit meinem tertiären Alkohol einen Versuch an, bei dem ich mich genau an die Bedingungen der drei oben genannten Autoren hielt. Das Resultat fiel jedoch negativ aus, 1,4,6-Trimethyl-4-oxy-tetrahydronaphtalin wurde durch das Alkali nicht verändert.

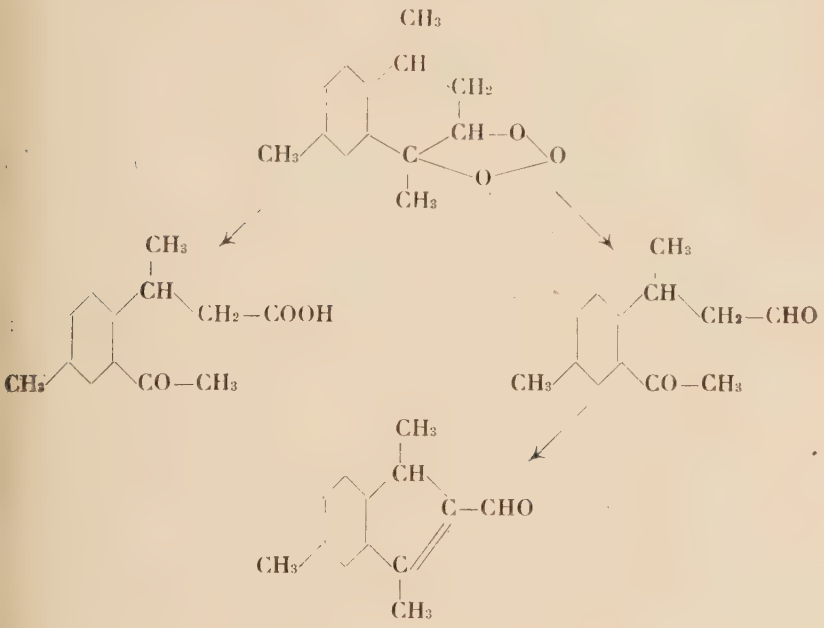
Interessante Resultate zeitigte die Ozonisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{16}$. Sie lie-

---

1) Wiederkehr. Diss. Basel 1924.

2) Rupe, Luksch & St. Ber. 42, 2518 (1909).

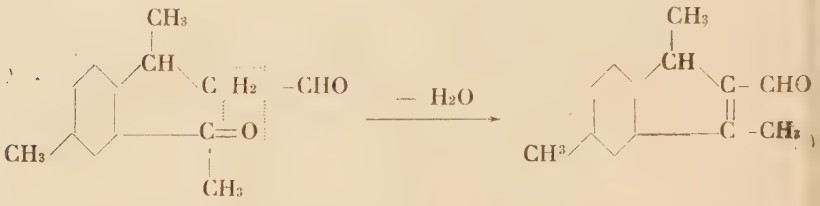
ferte mir eine wohldefinierte Ketosäure und einen ungesättigten Aldehyd, folgendes Schema möge zur Erläuterung beitragen:



Nach der Theorie von Harries[1]) über die Spaltung der Ozonide war die Möglichkeit der Entstehung einer Ketosäure, der 2-Acetyl-4-methyl-$\beta$-methyl-hydrozimtsäure neben einem Ketoaldehyd zu erwarten. Der Nachweis der Ketosäure konnte ohne weiteres durch die Alkalilöslichkeit und die Bildung eines Monosemicarbazones, ferner an Hand stimmender Analysenwerte erbracht werden. Schwieriger gelang die Identifizierung des vermuteten Ketoaldehydes. Das gelbe Oel entfärbte Kaliumpermanganatlösung sofort und reduzierte Fehling'sche und amoniakalische Silber-

[1]) Harries, Ann. 374, 297 (1910)

nitrat-Lösung; es lieferte mir aber nicht, wie erwartet, ein Di-, sondern nur ein Monosemicarbazon. Nach den Analysenwerten des freien Körpers als auch des Semicarbazons musste ich nun auf eine Verbindung schliessen, die ein Molekül Wasser weniger besitzt, als die bisherige Annahme vorsah, und die nach den erwähnten Eigenschaften Aldehydcharakter haben muss. Es konnte also nur eine Kondensation der Ketogruppe und folglich ein Körper folgender Konstitution in Frage kommen:

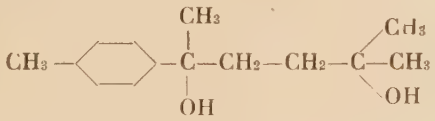



Ich darf nicht unterlassen beizufügen, dass die Kohlenstoffwerte des Aldehydes immer etwas zu niedrig erhalten wurden, dass auch das Semicarbazon erst nach mehrfachem, sorgfältigem Umkristallisieren einen konstanten Schmelzpunkt und einwandfreie Analysenwerte lieferte. Die Erklärung kann darin gesucht werden, dass sich die Kondensation nicht vollständig vollzogen hat, und geringe Spuren von Ketoaldehyd die Kohlenstoffwerte etwas herabdrückten. Aus Mangel an Material war es mir nicht möglich diesen Uebelstand zu beheben, ebenfalls musste ich aus diesem Grunde die genauere Untersuchung des Aldehydes fallen lassen, in welchem ich, wie aus der Schreibart der obigen Formel ersichtlich ist, das 1,3,5,-Trimethylinden-2-aldehyd vermute.

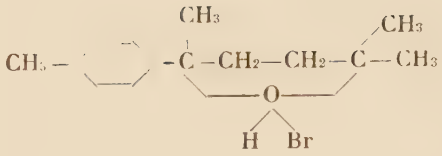
## 3. Kapitel:

*Untersuchung der Nebenprodukte, die beim Behandeln des β-p-Toluylpropionsäureäthylesters mit Methylmagnesiumhalogenid entstehen.*

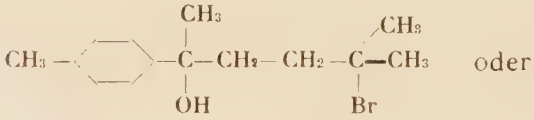
Im ersten Kapitel der vorliegenden Arbeit habe ich schon darauf hingewiesen, dass durch die Entstehung eines Oxydes der eigentliche Reaktionsverlauf stark beeinträchtigt wird und zwar zu Ungunsten des gewünschten Produktes. An gleicher Stelle habe ich auch die Formulierungen der chemischen Vorgänge dargelegt, die ich bei der Bildung des Oxydes annehme. Die Isolierung des als Zwischenprodukt angenommenen 2-p-Tolyl-5-methyl-2,5-Hexandiols



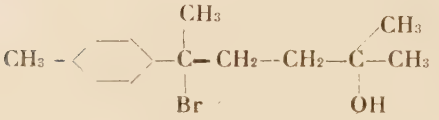
war nicht möglich. Vermutlich spaltet das Glykol schon bei der Zersetzung des Additionsproduktes, unter der Einwirkung der Schwefelsäure und der Reaktionswärme spontan Wasser ab und geht in das Oxyd über. Dieses ist eine aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt und sich ohne Zersetzung über metallischem Natrium destillieren lässt. Mit Bromwasserstoff hoffte ich, durch die Bildung eines Oxoniumsalzes, ein Additionsprodukt folgender Struktur zu erhalten:



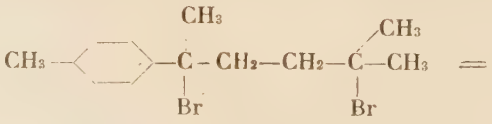
Als Endprodukt erhielt ich jedoch einen reinen Kohlenwasserstoff von der Bruttoformel $C_{14}H_{18}$ bezw. $(C_{14}H_{18})_2$; je nach den gewählten Versuchsbedingungen erhält man mehr von der mono- oder der dimolekularen Verbindung (siehe exp. Teil). Jedenfalls wurde in beiden Fällen der Oxydring aufgesprengt, und es entstand primär ein Bromhydrin, für das folgende beiden Formeln in Frage kommen:

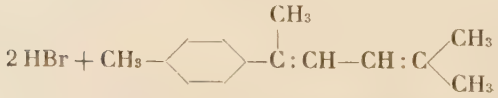


oder



Sekundär wird auch die zweite Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt, und dann tritt spontan eine teilweise Bromwasserstoffabspaltung auf, die durch Kochen mit methylalkoholischem Kali vervollständigt wird:





1-p-Tolyl-1.4.4-trimethylbutadien.

Der entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff kann als ein Abkömmling des Butadiens aufgefasst werden, nämlich als 1-p-Tolyl-1.4.4-trimethylbutadien-1.3., was auch gut die Neigung des Körpers erklären würde durch Polymerisation in den dimolekularen Zustand überzugehen, denn es ist bekannt, dass diese Kohlenwasserstoffe sehr zu Polymerisation neigen. Eine Bestimmung des Molekulargewichts stimmte gut auf die verdoppelte Formel $C_{28}H_{36}$.

# EXPERIMENTELLER TEIL.

## 1. Kapitel:

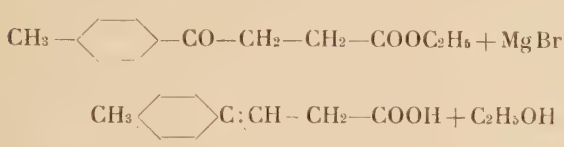
### *Synthese des 5-p-Tolylhexanon 2.*

*γ-methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure aus dem Aethylester der β-p-Toluylpropionsäure.*

Bei der Darstellung der β-p-Toluylpropionsäure aus Bernsteinsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid folgte ich genau den Angaben von Katzenellenbogen[1]), und zwar benützte ich das Verfahren, bei welchem in der Kälte und unter mehrstündigem Schütteln auf der Maschine gearbeitet wird. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Säure erhielt ich nach Rupe und Steinbach[2]) den Aethylester. Das verlustreiche Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol vermied ich durch Verwendung der Vakuumdestillation. Hierzu wird der Ester nach dem Ausfällen mit Wasser in Aether aufgenommen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers destilliert er unter 10,5 mm Druck bei 177—178° quantitativ über. Bei der Einwirkung von Methyl-

[1]) Katzenellenbögen, Ber. 34, 3828 (1901)
[2]) Rupe & Steinbach, Ber. 44, 584 (1911)

magnesiumbromid auf diesen Ester erhält man nun die gewünschte γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure.



Zur Herstellung des Grignardsalzes benützte ich die von Rupe und Iselin[1]) angegebene Apparatur. Ein Dreihalskolben von 1 Liter Inhalt wird mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen. Die dritte Oeffnung nimmt ein unten etwas verjüngtes, in der Richtung des Kolbens leicht gebogenes Gaseinleitungsrohr auf. Im Kolben befinden sich unter 300 g Aether abs. 12,0 g Mg Späne, die mit etwas Jodmethyl aktiviert werden. Unter guter Kühlung im Eiskochsalzgemisch und beständigem Turbinieren wird nun während 8—9 Stunden ein Strom von über Schwefelsäure getrocknetem Brommetyl aus einer Bombe eingeleitet. Man reguliert den Gaszufluss so, dass alle eintretenden Gasblasen sofort umgesetzt werden und der Aether nie heftig siedet. Nach der angegebenen Zeit ist fast alles Mg verschwunden. Die Grignard'sche Lösung wird über Nacht stehen gelassen. Dann werden 60 g Ester in wenig absolutem Aether gelöst, und nun lässt man das Grignardsalz unter beständigem Rühren langsam zutropfen. Zum Schluss wird noch eine Stunde schwach erwärmt. Das gelbe Additionsprodukt, das sich als zähe Masse im Kolben absetzt, wird nun portionenweise auf Eis und wenig verdünnte Schwefelsäure gegossen, zu viel Schwefelsäure bewirkt eine teilweise Zersetzung der Methyltolylisocrotonsäure. Die abgehobene Aetherschicht wird mit Sodalösung mehrere Male tüchtig durchgeschüttelt.

[1]) Diss. Basel, 1916.

Im Aether bleiben etwa 31 g eines Gemenges von unverändertem Ketoester und einem Oxyd (nähere Angaben folgen in einem späteren Kapitel). Aus der alkalischen Lösung fällt man mit Mineralsäure die γ-Methyl-γ-p-tolylisocrotonsäure als schwach gelb gefärbte Masse aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen aus Autobenzin umkristallisiert die Eigenschaften zeigt, die Rupe und Steinbach[1]) schon beschrieben haben. Die Ausbeute beträgt 33 g, das entspricht 63,7 % der Theorie.

*Reduktion der γ-Methyl-γ-p-tolylisocrotonsäure mit Nickel und Wasserstoff.*

Die Reduktion der Säure wurde schon von Rupe und Steinbach[2]) vorgenommen. Sie stellten zuerst das Lacton der γ-Methyl-γ-p-tolyl-γ-oxy-n-buttersäure her und reduzierten es mit Jodwasserstoff. Eleganter und viel vorteilhafter verläuft die Reduktion mit Nickel und Wasserstoff. Die Hydrierung der freien Säure, gelsöt in 57 %-igem Alkohol verlief nicht quantitativ, hingegen erhielt ich bei der Reduktion des Kaliumsalzes sehr gute Resultate. Zum Beginn reinigte ich die rohe ungesättigte Säure nicht durch Kristallisation aus Auto-Benzin, sondern durch Ueberführung in ihr Mg-Salz, das dann mit $K_2CO_3$ in das K-Salz verwandelt wird. In einem Kolben von 1 Liter Inhalt werden 5 g ungesättigte Säure mit 1,5 g $MgCO_3$ und 500 ccm Wasser 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und von dem Rückstand, der nochmals ausgekocht wird, heiss abfiltriert. Aus

[1]) Loc. cit.

[2]) Rupe & Steinbach, Ber. 44, 585 (1911).

dem bis zur beginnenden Kristallisation eingedampften Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Mg-Salz in schönen weissen Blättchen ab. Man kann das Mg-Salz in Aethersuspension mit wässriger Salzsäure behandeln und durch Verdampfen des Aethers die freie Säure gewinnen, oder man löst das Salz in viel Wasser und fällt heiss mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge $K_2CO_3$ das Mg als $MgCO_3$ aus. Das entstandene K-Salz kann nun zur Hydrierung verwendet werden. Ganz gute Resultate, bis zu 93 % Ausbeute erhielt ich aber auch bei der direkten Darstellung des Kaliumsalzes aus der rohen Säure mit Kalilauge.

35 g rohe Säure werden in einem Kolben mit wenig Wasser versetzt, dann gibt man unter tüchtigem Schütteln portionenweise die berechnete Menge KOH 2 aq (16,5 g) gelöst in 500 ccm Wasser zu. Zur Vorsicht kann man Phenolphtalein als Indikator zusetzen. Durch schwaches Erwärmen wird die Säure vollständig gelöst und dann von den Verunreinigungen abfiltriert. Hydriert wird mit 70 g Nickel als Katalysator. Der Gang der Hydrierung soll durch folgende Tabelle veranschaulicht werden:

| Zeit | 0' | 5' | 10' | 15' | gefüllt | 20' | 25' | 30' | 75' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stand d. Zylinders in ccm | 450 | 1270 | 1970 | 2506 | 370 | 860 | 1280 | 1590 | 2330 |
| aufg. ccm in Kontrollzeit | 0 | 820 | 700 | 530 | — | 490 | 420 | 310 | 740 |
| Total aufg. ccm | 0 | 820 | 1520 | 2050 | — | 2540 | 2960 | 3270 | 4010 |

In 1¼ Stunden wurden also 4010 ccm Wasserstoff verbraucht, berechnet wäre die Menge für 35 g reine

Säure 4095 ccm. Das Hydrierungsprodukt wird nun durch Filtrieren vom Nickel getrennt und auf die Hälfte eingedampft. Nach dem Erkalten setzt man mit verdünnter Salzsäure die Säure in Freiheit, extrahiert das entstandene farblose Oel mehrere Male mit Aether, schüttelt den ätherischen Auszug gründlich mit $Na_2HPO_4$ durch und trocknet ihn dann mit gegl. $MgSO_4$. Die durch Destillieren im Vakuum gewonnene Säure zeigt genau die Eigenschaften, die schon von Rupe und Steinbach[1]) bei der Säure beschrieben wurde, die sie durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhielten. Zur Kontrolle des Schmelzpunktes stellte ich mir ein ganz reines Präparat der Säure her, aber sowohl dasjenige, das ich durch Reinigung über das Ca-Salz erhielt, als auch über den Aethylester bestätigten die Angaben von Rupe und Steinbach. Zur Darstellung des Ca-Salzes kochte ich 1 g Säure mit ca. 8 g $CaCO_3$ und 8 ccm Wasser 4 Stunden am Rückfluss. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat eingedampft, worauf sich das Ca-Salz in schönen zu Drusen vereinigten Nadeln abschneidet.

*Darstellung des Aethylesters.*

Ich löste 20 g Säure in 25 g abs. Alkohol und leitete unter Eiskühlung über Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Am folgenden Tag goss ich auf Eis, digerierte mit Soda und nahm das Oel mit Aether auf. Nach dem Waschen und Trocknen destillierte der Ester unter 9 mm quantitativ bei 142—143° über, als farbloses, dünnflüssiges Oel von angenehmem Geruch. Die Ausbeute beträgt 23 g, das ist 100 % der Theorie.

---

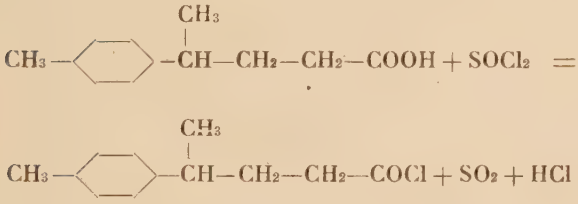
[1]) Rupe & Steinbach, Ber. 44, 586.

Analyse:

0,1916 g Subst.: 0,5349 g $CO_2$; 0,1548 g $H_2O$
Für $C_{14}H_{20}O_2$ ber.: C = 76,31 %; H = 9,15 %.
gef.: C = 76,16 %; H = 9,04 %.

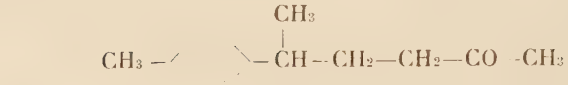
Die Verseifung des Esters gelingt schon beim kurzen Kochen mit einer wässrigen Lösung der doppelt molekularen Menge Aetzkali.

*Darstellung des γ-Methyl-γ-p-tolylbuttersäurechlorids.*



32 g Säure werden in 50 g absolutem Benzol gelöst, dazu gibt man 100 g Thionylchlorid und versieht den Kolben mit Rückfluss und Chlorcalciumverschluss. Bald setzt eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd ein und die Lösung färbt sich rötlichbraun. Nach zwei Tagen saugt man das überschüssige Thionylchlorid und Benzol im Vakuum bei 40—60° ab. Das Säurechlorid selber destilliert unter 9 mm Druck bei 134—135° über. Im Kolben verbleiben etwa 6 g Harz. Die Ausbeute an reinem, wasserhellen Säurechlorid beträgt 27 g, das entspricht 77 % der theoretischen Ausbeute.

*5-p-Tolylhexanon 2.*



Aus dem Säurechlorid kann das Keton entweder mit $MgJCH_3$ nach Grignard oder mit Zinkdimethyl dargestellt werden. Bei einem Versuch zur Darstellung des Ketons mit $MgJCH_3$ verwendete ich 10 g Säurechlorid, die ich zum Grignardsalz, dargestellt aus 2,2 gr Mg, 13,5 g $JCH_3$ und 40 g Aether, zutropfen liess. Nach dem Zersetzen mit Wasser machte ich alkalisch und destillierte das Keton mit Wasserdampf über. Da die Ausbeute an reinem Keton nur gering war, liess ich bei der weiteren Darstellung des Körpers diese Methode ganz bei Seite und stellte das für die folgenden Versuche verwendete Keton ausschliesslich mit Zinkdimethyl $Zn(CH_3)_2$, nach den Versuchsanordnungen von Kloppenburg her.[1])

In einer kleinen Stahlbombe werden 15 g Zn-Cu-Paar mit 18 g Jodmethyl während 24 Stunden im siedenden Wasserbad auf 100° erhitzt. Das entstandene Zinkdimetyl wird dann im $CO_2$ Strom abdestilliert. 4 g Zinkdimethyl werden mit 15 g absolutem Benzol verdünnt und im Eis-Kochsalzgemisch stark abgekühlt. Nun lässt man in Kohlensäureatmosphäre unter fortwährendem tüchtigem Schütteln vorsichtig 25 g Säurechlorid zutropfen. Der Reaktionsvorgang kann durch Herausnehmen des Kolbens aus dem Kältegemisch reguliert werden. Die entstandene braune Flüssigkeit lässt man noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wird auf Eis gegossen und mit etwas verdünnter Schwefelsäure ange-

[1]) Rupe & Kloppenburg, Helv. II. 367 (1919).

säuert. Im Scheidetrichter wird nun das Wasser vom Benzol abgelassen, letzteres wird zur Entfernung eventuell zurückgebildeter Säure mit Soda behandelt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Benzol verjagt und das Keton mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert und das Keton nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers unter vermindertem Druck destilliert. Unter 11,5 mm destilliert es bei 141—141,5°. Die Ausbeute beträgt 17 g, das entspricht 76 % des Theorie. Im Gegensatz zu früheren Versuchen verwendete ich in diesem Falle Benzol als Verdünnungsmittel; der Erfolg war glänzend, nicht nur dass die Ausbeute von etwa 60 % auf 76 % stieg, sondern man erhielt sofort ein einheitlich destillierendes Produkt, was bei den früheren Versuchen erst durch langwierige Destillation im Claisenkolben mit erhöhtem Aufsatze zu erreichen war. Es muss angenommen werden, dass bei der Einwirkung des Säurechlorides auf das Zinkdimethyl ohne Verdünnungsmittel trotz der Abkühlung von aussen eine solch starke lokale Erwärmung auftritt, dass ausser der beobachteten Verharzung eine weitere Einwirkung des Zinkdimethyles auf das Keton eintritt und dadurch in geringer Menge ein tertiärer Alkohol entsteht. Dass dabei die Ausbeute an Keton herabgesetzt wird ist selbstverständlich. Das 5-p-Tolylhexanon 2 ist ein farbloses Oel, das einen scharfen aromatischen Geruch besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1306 g Subst.: 0,3922 g $CO_2$ und 0,1093 g $H_2O$.

Für $C_{13}H_{18}O$ ber.: C = 82,04 %; H = 9,54 %.

gef.: C = 81,93 %; H = 9,37 %.

*Semicarbazon des 5-p-Tolylhexanon 2.*

24 g Keton werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat (15 g), gelöst in möglichst wenig Wasser, versetzt. Zu der entstandenen Emulsion gibt man nun solange Alkohol bis eben klare Lösung erfolgt. Zum Schluss setzt man die äquivalente Menge festes Kaliumacetat (13 g) zu, schüttelt kräftig durch und lässt über Nacht stehen. Der entstandene dicke Niederschlag wird zur Entfernung des gebildeten Kaliumchlorides mit Wasser behandelt und der unlösliche Teil scharf abgesaugt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert entsteht ein weisses amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 142°.

Analyse:

0,1826 g Subst. gaben 27,3 ccm $N_2$ (11°; 728 m/m)

Für $C_{14}H_{21}ON_3$ ber.: N = 17,00 %.

gef.: N = 16,98 %.

Durch schwaches Kochen mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure lässt sich das Semicarbazon leicht wieder zersetzen.

*Oxim des 5-p-Tolylhexanon 2.*

Zu einer alkoholischen Lösung von 4 g Keton gibt man 2 g Hydroxylaminchlorhydrat, die in wenig Wasser gelöst und vorsichtig mit Soda neutralisiert wurden. Dann versetzt man mit Alkohol bis die Lösung klar wird. Am folgenden Tage erwärmt man eine Stunde auf dem Wasserbad und giesst nach dem Abkühlen in Wasser. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, das in Aether aufgenommen

und mit gegl. Magnesiumsulfat getrocknet wird. Unter 8 mm Druck destilliert das Oxim bei 167° als farblose, syrupöse Flüssigkeit über.

Analyse:

0,2837 g Subst. gaben 17,0 ccm $N_2$ (10°; 736 m/m)

Für $C_{13}H_{19}NO$ ber.: N = 6,83 %.

gef.: N = 6,91 %.

*Benzylidenverbindung des 5-p-Tolylhexanon2.*

3 g Keton und 1,7 g Benzaldehyd werden mit der eben zur Lösung nötigen Menge Alkohol versetzt, dann wird bis zur beginnenden Trübung Wasser zugegeben, zum Schluss fügt man noch 2 ccm einer conc. Lösung von Aetzkali in Wasser dazu. Sofort entsteht eine gelbe Kristallmasse, die gut abgenutscht und aus Benzin umkristallisiert wird. Nach zweimaliger Kristallation erhält man schöne, weisse, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 69°, die sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Benzin und sehr leicht in Alkohol und Eisessig lösen. Verschiedene Versuche, bei denen ich nur einige Tropfen Natronlauge zusetzte, verliefen trotz mehrstündigem Schütteln auf der Maschine und trotz mehrtägigem Stehenlassen resultatlos, die beiden Komponenten wirkten nicht aufeinander ein.

Analyse:

0,2310 g Subst.: 0,7311 g $CO_2$, 0,2724 g $H_2O$.

Für $C_{20}H_{22}O$ ber.: C = 86,27 %; H = 7,97 %.

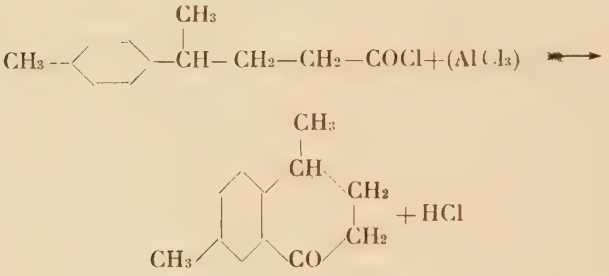
gef: C = 86,34 %; H = 7,89 %.

## 2. Kapitel:

### *Synthesen aus dem Gebiete des 1,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphtalins.*

---

#### *Synthese des 1,6-Dimethyl-4-keto-tetrahydronaphtalins.*




In einem Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, mischt man 35 g Schwefelkohlenstoff mit 15 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und lässt langsam 10 g $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-n-buttersäurechlorid zutropfen. Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung, das Gas kann durch den mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler entweichen. Fortwährendes Schütteln wirkt begünstigend auf die Reaktion ein. Nach der Zugabe von sämtlichem Säurechlorid lässt man etwa 2—3 Stunden stehen, dann erhitzt man auf dem Wasserbad gelinde zum Sieden. Im Verlaufe einer Stunde ist das anfangs graue Produkt grünschwarz geworden. Man lässt erkalten und giesst dann in ganz kleinen Portionen

auf mit Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser; die Zersetzungsreaktion ist sehr heftig. Das ausgeschiedene rotgelbe Oel wird mit Aether aufgenommen, gewaschen und mit gegl. Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers destillierte unter 11½ mm Druck bei 146,5—147° ein farbloses Oel über, dessen Analyse für das erwartete Ringketon sprach:

0,1446 g Subst.: 0,4390 g $CO_2$ und 0,1065 g $H_2O$.

Für $C_{12}H_{14}O$ ber.: C = 82,76 %; H = 8,10 %.
gef.: C = 82,85 %; H = 8,24 %.

Das Keton besitzt einen eigentümlichen, schwach an Petrol erinnernden Geruch. Schon die erste Destillation lieferte 8,2 g reines Keton, was 94 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

### *Semicarbazon und Oxim des Dimethylketotetrahydronaphtalins.*

Zur Charakterisierung des Ketons stellte ich nach den früher angegebenen Vorschriften das Semicarbazon und das Oxim dar. Das Semicarbazon bildet aus Alkohol umkristallisiert weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 194—195°.

$N_2$-Bestimmung:

0,1520 g Subst. gaben 24,2 ccm $N_2$ (12½°; 741 m/m)

Für $C_{13}H_{17}ON_3$ ber.: N = 18,26 %
gef.: N = 18,29 %

Das Oxim scheidet sich beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser als zähes, schwach gelb gefärbtes Oel aus, das mit Aether aufgenommen und getrocknet wird. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erstarrt der ölige Rückstand beim Abkühlen im Eis-Kochsalzgemisch vollständig. Aus Benzin

umkristallisiert bildet das Oxim weisse, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 78,5°.

$N_2$-Bestimmung:

0,1998 g Subst. gaben 12,8 ccm $N_2$ (11°; 748 m/m)

Für $C_{12}H_{15}ON$ ber.: N 7,41 %

gef.: N 7,48 %

*Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,6-Dimethyl-4keto-tetrahydronaphtalin.*

A. *Bildung des 1,4,6-Trimethyl-Δ3-dihydronaphtalins.*

Aus 2,4 g Magnesiumfeile, 15 g Jodmethyl und 15 g Aether stellt man sich eine Lösung von Methylmagnesiumjodid her. Hierzu lässt man 9 g des Ketones, gelöst in absolutem Aether langsam zutropfen; jeder Tropfen erzielt eine heftige Reaktion. Zum Schluss erstarrt die Masse zur weissen, kristalinen Magnesiumdoppelverbindung. Nachdem man noch eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt hat wird abgekühlt und portionenweise auf schwefelsaures Eiswasser gegossen. Das abgeschiedene weisse Oel wird mit Aether ausgezogen und getrocknet. Beim Verjagen des Aethers konnte man deutlich die Bildung von Wassertropfen beobachten, die beim stärkeren Erwärmen immer grösser wurden. Das Oel wurde deshalb nochmals in Aether aufgenommen und getrocknet. Unter 12 mm destillierte dann bei 122 bis 123° eine wasserhelle Flüssigkeit von Aceton-artigem Geruch über. Der im Vergleich zum Keton niedere Siedepunkt und die beobachtete Bildung von Wassertropfen liessen auf eine Wasserabspaltung schliessen. Tatsächlich reduzierte der Körper Ka-

liumpermanganatlösung sofort, und auch die Analyse stützte die erwähnte Annahme:

0,1414 g Subst.: 0,4699 g $CO_2$ u. 0,1190 g $H_2O$.

Für $C_{13}H_{16}$ ber.: C = 90,62 %; H = 9,37 %.

gef.: C = 90,66 %; H = 9,54 %.

Die Ausbeute betrug 8 g, das entspricht 89 % der Theorie. Aus dem zuerst entstandenen tertiären Alkohol ist folglich durch Abspaltung eines Moleküls Wasser ein ungesättigter, ringförmiger Kohlenwasserstoff entstanden.

B. *Darstellung des 1,4,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin-4-ol (tert. Alkohol).*

Ich glaubte nun dennoch den Alkohol erhalten zu können und zwar durch möglichste Herabsetzung der im Verlaufe der Synthese entstandenen Reaktionswärmen. Deshalb verwendete ich einen ziemlichen Ueberschuss von absolutem Aether und nahm die Reaktionen nur im Eis-Kochsalzgemisch vor.

Das Grignardsalz, bereitet aus 4,5 g Magnesiumfeile, 30 g Jodmethyl und 30 g absolutem Aether wird im Kältegemisch stark abgekühlt. Auch die ätherische Lösung von 11 g Keton wird bei niederer Temperatur gehalten und unter grösster Vorsicht und fortwährendem Schütteln des Reaktionskolbens tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird eine Stunde schwach erwärmt, und nach dem Abkühlen giesst man vorsichtig auf schwach schwefelsaures Eiswasser, das von aussen durch ein Kältegemisch gekühlt wird. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Verjagen des Aethers waren keine

Wassertropfen zu bemerken, auch die Destillation unter 11 mm Druck verlief normal; ich erhielt:

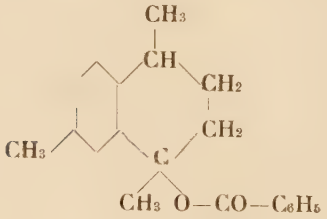
1. Fraktion 3,7 g Kp = 133—137°
2. » 6 g Kp = 137—139°
3. » 2 g Kp = 139—142°

Aus der Fraktion 2 erhielt ich dann durch nochmalige Destillation unter vermindertem Druck bei 11 mm 5 g einer konstant bei 138,5—139° siedenden farblosen Flüssigkeit von schwachem Geruch. Sie war viel dickflüssiger als der ungesättigte Kohlenwasserstoff, reduzierte Kaliumpermanganat nicht, und die Analyse wies bestimmt auf den gewünschten tertiären Alkohol hin:

0,2856 g Subst.: 0,8605 g $CO_2$ u. 0,2402 g $H_2O$.
Für $C_{13}H_{18}O$ ber.: C = 82,04 %; H = 9,54 %.
gef.: C = 82,10 %; H = 9,41 %.

Nach längerem Stehen erstarrte die zähflüssige Masse zu weissen Kristallen. Leider besass ich zu wenig Substanz um sie umzukristallisieren. Auf Ton gestrichen zeigte der Alkohol bei 39° einen ungenauen Schmelzpunkt.

### *Versuche zur Darstellung des Benzoylesters des tertiären Alkohols.*




In einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Chlorcalciumverschluss versehen

ist, werden 4 g tertiärer Alkohol in 3,5 g Pyridin gelöst; unter fortwährendem kräftigem Schütteln lässt man langsam 3 g Benzoylchlorid zutropfen. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Das entstandene hellgelbe Oel wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zuerst mit 5 %iger Salzsäure, dann mit 5 % Natronlauge gewaschen, und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers wurde unter vermindertem Druck destilliert. Unter 10 mm destillierten bei 120° 3,7 g eines farblosen Oeles über, das leicht als der ungesättigte Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Der Kolbenrückstand erstarrte zu schönen, schwach gelb gefärbten Blättchen, die sich in Alkali lösten und den Schmelzpunkt 120° zeigten, es war Benzoesäure. Die Abspaltung ist also erst bei der Destillation erfolgt, ursprünglich hatte sich der Ester gebildet.

*Versuch zur Darstellung des tertiären Alkohols aus dem Trimethyl-dihydro-naphtalin.*

2,5 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffes werden in einer Flasche mit 50 g 25 %iger Schwefelsäure 36 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Da keine Lösung des Oeles bemerkbar war, erhöhte ich die Konzentration der Schwefelsäure durch Zugabe von 50 g 75 %iger Schwefelsäure. Ich erhielt so 100 g 50 %ige Schwefelsäure und schüttelte nochmals 24 Stunden. Die Substanz färbte sich rot, aber eine Lösung trat nicht ein, auch nachdem ich nach Zugabe von weiteren 100 g $H_2SO_4$ 50 %ig nochmals 24 Stunden schüttelte. Die Schwefelsäure wird nun durch

ein feuchtes Filter vom Oel abfiltriert, durch ein Kältegemisch stark abgekühlt und durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge alkalisch gemacht, es fällt kein Oel aus. Der im Filter verbliebene Rückstand wird ausgeäthert, gewaschen und getrocknet. Die Vakuumdestillation lieferte 2,1 g unveränderten Kohlenwasserstoff zurück.

*Bromierung des Trimethyldihydronaphtalins.*

In eine Lösung von 2,9619 g Kohlenwasserstoff in 30 ccm trockenem Chloroform lässt man unter Kühlung und fortwährendem Schütteln des Kolbens eine Lösung von 3,8649 g Brom in 50 ccm Chloroform tropfen. Jeder Tropfen verschwindet sofort und nach Verbrauch von 23 ccm beginnt eine Rotfärbung, ohne dass freies Brom nachgewiesen werden kann. Nach Zugabe von 36,3 ccm Lösung, das wäre entsprechend 2,758 g Brom, ist die zur Bromierung der Doppelbildung nötige theoretische Menge Brom zugegeben. Die Farbe ist dunkelrot geworden, trotzdem wird ein Kaliumjodstärkekleisterpapier nicht gebläut. Auch durch Zugabe eines Ueberschusses an Brom kann dieses nicht nachgewiesen werden, hingegen treten schon in der Kälte weisse Nebel von Bromwasserstoff auf. Wahrscheinlich ist der hydrierte Ring substituiert worden und spaltete spontan Bromwasserstoff ab. Die Isolierung des Dibromids gelang nicht.

*Versuch zur Bromwasserstoffanlagerung an den unges. Kohlenwasserstoff.*

5 g des unges. Kohlenwasserstoffs werden in Eisessig gelöst und unter Kühlung wird bis zur Sätti-

gung ein Strom von Bromwasserstoffgas eingeleitet. Das nach der Sättigung rosarote Produkt wird beim Stehen über Nacht karminrot. Auf Eis gegossen entsteht ein Oel, das in Aether aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet wird. Der Aether wird nun in der Kälte abgesogen, trotzdem trat sofort eine intensive Bromwasserstoffabspaltung ein, die beim Stehen im Exsiccator mehrere Tage andauerte. Die Destillation unter vermindertem Druck legte die Vermutung nahe, dass wieder das Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde, was auch leicht zu beweisen war. Man kann annehmen, dass eine Anlagerung von Bromwasserstoff stattgefunden hat, dass aber der entstandene Körper nur bei Anwesenheit von Bromwasserstoff-Eisessig beständig ist.

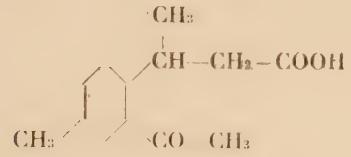
*Ozonisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs.*

20 g Kohlenwasserstoff werden in 180 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Kühlung während 18 Stunden ozonisiert. Schon nach 12 Stunden hat sich die Lösung schwach rot gefärbt, und nach weiteren 6 Stunden trat ein deutlicher Ozongeruch auf, sodass ich den Prozess für beendigt betrachten konnte. Die rote Farbe hat sich als dickes Oel niedergeschlagen, daneben konnte man in dem gelbgefärbten Lösungsmittel schön ausgebildete farblose Kristalle bemerken. Man giesst auf Wasser, wobei die rote Farbe des Oeles grösstenteils in hellgelb überging. Beim Kochen trat eine deutliche Sauerstoffentwicklung auf. Nach einer Stunde wurde abgekühlt und sodaalkalisch gemacht, wobei eine schwache Kohlensäureentwicklung zu bemerken war. Der Sodazusatz hatte den Zweck bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation even-

tuelle saure Bestandteile zu binden. Zuerst destillierte der Tetrachlorkohlenstoff über, dann folgten kleine Mengen eines hellgelben Oeles, das nach 2 Lit. Destillat immer noch nicht vollkommen übergegangen war. Da sich der Kolbenrückstand zusehends bedenklicher schwarz färbte, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat in den Scheidetrichter verbracht, der Tetrachlorkohlenstoff vom Wasser getrennt und dieses mit Aether extrahiert. Beide Auszüge wurden mit Chlorcalcium getrocknet.

Das im Wasserdampfdestillierkolben zurückgebliebene Oel wird mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die alkalische Flüssigkeit wird durch Kochen vom Aether befreit, dann in der Kälte bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt. Es fällt eine schwarzbraune, zähe Masse aus, die in Aether aufgenommen und getrocknet wird. Bei der Destillation unter 9 mm Druck erhält man bis 202° 1,5 g eines rotbraunen Oeles, von 202—203° 4 g eines gelben Körpers, der zum grössten Teil sofort erstarrte. Im Kolben verblieben 3 g Harz. Das Destillat von 202—203° wird nun nochmals mit Soda behandelt, geringe Mengen eines unlöslich bleibenden Oeles mit Aether extrahiert, und aus der sodaalkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure wiederum eine braune Masse gefällt, die in Aether aufgenommen und getrocknet wird. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels kristallisiert der Körper in grossen, gelb gefärbten Kristallen aus. Aus wenig verdünntem Alkohol kristallisiert er in Form grober, weisser Stäbchen und schmilzt rein bei 124°. Die Ausbeute beträgt noch 1,5 g. Nach der Theorie kann der Körper eine Dicarbonsäure oder eine Ketosäure sein. Aber sowohl die Analyse, als auch die Bildung eines Se-

micarbazons sprechen für die Ketosäure von der Formel einer 2-Acetyl-4-methyl-β-methylhydrozimtsäure:




Analyse:

0,1126 g Subst.: 0,2925 g $CO_2$ und 0,0751 g $H_2O$.

Für $C_{13}H_{16}O_3$ ber.: C = 70,87 %; H = 7,33 %.

gef.: C = 70,87 %; H = 7,46 %.

*Semicarbazon der Ketosäure.*

0,7 g Ketosäure werden in verdünnter Kalilauge gelöst, dann setzt man 0,4 g Semicarbazidchlorhydrat dazu und neutralisiert genau mit Kalilauge vermittelst Phenolphtalein als Indikator. Nach mehreren Tagen erhält man das Semicarbazon durch Ausfällen mit ganz verdünnter Salzsäure als weissen Niederschlag. In Wasser ist es schwer, in Benzin, Ligroin, Benzol fast unlöslich. Aus Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, kommt es, auch auf Wasserzusatz, oder beim Verdunstenlassen des Lösungsmittels nur schwierig heraus. Verwendet man aber wenig absoluten Alkohol und kühlt rasch ab unter fortwährendem Kratzen der Wände, so erhält man ein weisses, amorphes Pulver, das bei 176,5° genau schmilzt.

$N_2$-Bestimmung:

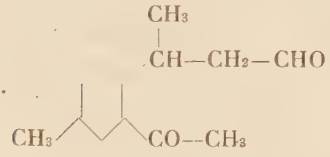
0,0665 g Subst. gaben 8,85 ccm $N_2$ (12°; 738 m/m)

Für $C_{14}H_{19}O_3N_3$ ber.: N 15,17 %.

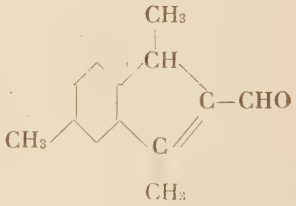
gef.: N 15,26 %.

Im Folgenden sollen der tetrachlorkohlenstoff und die ätherischen Auszüge der Wasserdampfdestillation und des Kolbenrückstandes untersucht werden. Sämtliche Auszüge lieferten nach dem Verjagen der Lösungsmittel bei der Destillation unter vermindertem Druck ein gelbes Oel, das am Ende des Destillierrohres rotbraun, nach einigen Stunden grün und nach längerem Stehen wieder gelb wurde. Nach mehrmaligem Fraktionieren destillierte unter 9 mm Druck bei 151—153° ein gelb bleibendes Produkt über. Dieses besitzt einen unangenehmen Geruch, reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung (der Versuch wurde in Alkohol ausgeführt) und entfärbt Kaliumpermanganat sofort. Ich vermutete in dem Körper den Ketoaldehyd von der Formel $C_{13}H_{16}O_2$ (I) vor mir zu haben, aber sowohl die Analyse, als auch das Semicarbazon sprechen für einen Körper mit einem Molekül Wasser weniger: $C_{13}H_{14}O$ (II)

I.




II.




Analysen:

a) 0,1055 g Subst.: 0,3217 g $CO_2$ und 0,0705 g $H_2O$
b) 0,2001 g Subst.: 0,6096 g $CO_2$ und 0,13345 g $H_2O$

Für $C_{13}H_{14}O$ ber.: C = 83,82 %; H = 7,58 %.
a) gef.: C = 83,19 %; H = 7,48 %.
b) gef.: C = 83,15 %; H = 7,46 %.
Für $C_{13}H_{16}O_2$ ber.: C = 76,24 %; H = 7,90 %.

Der Kohlenstoffwert bei beiden gefundenen Resultaten ist allerdings nicht einwandfrei richtig, aber

wegen Mangel an Substanz, betrug doch die Rohausbeute an Aldehyd nur 5,5 g, konnte auch durch mehrmalige fraktionierte Destillation nicht die gewünschte Reinheit des Produktes erzielt werden. Trotzdem lag zweifellos der 1.3.5.Trimethyl-inden-2-aldehyd vor.

*Semicarbazon des Aldehydes $C_{13}H_{14}O$.*

Aus 0,5 g Aldehyd, 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat und der äquivalenten Menge Kaliumacetat stellte ich, entsprechend der früher angegebenen Methode, das Semicarbazon her. Das Rohprodukt bildet ein gelbes amorphes Pulver, das bei 212—213° schmilzt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich ein fast weisses Präparat vom Schmelzpunkt 227—228°. Die Analyse wies, wie schon bemerkt, bestimmt auf den Aldehyd $C_{13}H_{14}O$ hin.

$N_2$-Bestimmung:

0,1223 g Subst. gaben 18,45 ccm $N_2$ (10°; 728 m/m)

Für $C_{14}H_{17}ON_3$ ber.: N = 17,29 %.
gef.: N = 17,21 %.

## 3. Kapitel:

*Untersuchung der Nebenprodukte, die beim Behandeln des β-p-Toluylproprionsäureesters mit Magnesiumbrommethyl entstehen.*

Ich stellte die genauen Untersuchungen bei einer Synthese an, die mir aus 60 g β-p-Toluylproprionsäureester 27 g γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure, also nur 52 % der theoretischen Ausbeute lieferte. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers, aus dem die ungesättigte Säure mit Soda entfernt wurde, hinterblieben 32 g eines angenehm riechenden, braun gefärbten Oeles, das ich unter vermindertem Druck fraktionierte:

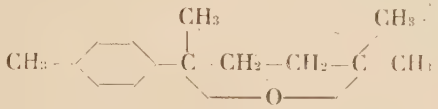
| Oel | Druck | Kochpunkt | Ausbeute |
|---|---|---|---|
| bis 180° | 9 mm | 115—170° | 10 g I. |
| 180—185° | 9 mm | 170—176° | 20 g II. |

Im Kolben verblieben 1,5 g Harz. Die Fraktion I unterwarf ich nochmals der Destillation im Vakuum unter Zuhilfenahme eines Kolbens mit hohem Ansatze, der mit Raschig'schen Glasringchen gefüllt war, ich erhielt:

| Oel | Druck | Kochpunkt | Ausbeute |
|---|---|---|---|
| bis 145° | 10 mm | 115—120° | 8,5 g III. |
| bis 185° | 10 mm | 170—172° | 1,5 g IV. |

Die Fraktionen II und IV erstarrten in der Vorlage sofort, es war unveränderter Ketoester. Die Fraktion III gibt nach nochmaliger Destillation unter 10 mm Druck ein wasserhelles Oel vom Kp 118 bis 120°. Ausbeute = 7 g. Der Körper besitzt einen angenehmen erfrischenden Geruch. Kaliumperman-

ganatlösung wird von ihm nicht entfärbt, stundenlanges Kochen mit alkoholischem oder wässrigem Kali, sogar die Vakuumdestillation über metallischem Natrium verändern den Körper nicht. Nach dem Verlaufe der Synthese lassen diese Reaktionen ein Oxyd von der Formel:



vermuten, welche Annahme durch die Analyse noch bestätigt wird:

I. 0,2488 g Subst: 0,7510 g $CO_2$ u. 0,2174 g $H_2O$.
II. 0,1809 g Subst.: 0,5472 g $CO_2$ u. 0,1578 g $H_2O$.

Für $C_{14}H_{20}O$ ber.: C = 82,32 %; H = 9,87 %.
I. gef.: C = 82,35 %; H = 9,87 %.
II. gef.: C = 82,52 %; H = 9,69 %.

*Darstellung des 2-p-Tolyl-2.5.5-trimethyl-tetrahydro-furans als Hauptprodukt.*

Entsprechend dem verwendeten β-p-Toluylpropionsäureester stellte ich mir aus 3,3 g Magnesiumfeile, 19,3 g Jodmethyl und 20 g Aether einen dreifach molekularen Ueberschuss Grignardsalz her. Dann liess ich 10 g Ketoester, gelöst in möglichst wenig Aether, langsam zutropfen. Jeder Tropfen reagierte heftig und mit der Zeit schied sich das Additionsprodukt ölig ab. Nach einstündigem Erwärmen goss ich auf schwefelsaures Eiswasser. Es trat jedoch keine Zersetzung des Produktes ein, das Oel bildete eine dicke, zähe Masse, die sich trotz tüchtigem Schütteln im Aether nicht löste. Erst beim Verschwinden des

Eises und vorsichtigem Zusatz von mehr verdünnter Schwefelsäure trat die Zersetzung ohne heftige Reaktion ein. Die abgehobene Aetherschicht schüttelte ich mit Sodalösung gründlich durch und nach zweimaligem Waschen mit Wasser wurde sie mit gegl. Magnesiumsulfat getrocknet.

Aus der alkalischen Lösung fiel beim Versetzen mit Mineralsäure ein schmieriges Produkt aus, das zuerst auf Ton gestrichen und nachher aus Benzin umkristallisiert den Schmelzpunkt 87° zeigte. Es ist also zum geringen Teil die γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure entstanden. Die Rohausbeute betrug 1,2 g.

Der in Soda unlösliche Anteil wird nach dem Verdampfen des Aethers unter vermindertem Druck fraktioniert, ich erhielt:

| Oel | Druck | Kochpunkt | Ausbeute | |
|---|---|---|---|---|
| bis 140° | 10,5 mm | 118—123° | 1,6 g | I. |
| 140—185° | » | 124—170° | 3,6 g | II. |
| 185—190° | » | 170—173° | 1 g | III. |

Die Fraktion I enthielt das gewünschte Oxyd, Fraktion III bestand aus unverändertem Ketoester und Fraktion II war ein Gemisch von beiden. Ich kochte diesen Teil während einer Nacht mit alkoholischem Kali, goss auf Wasser, schüttelte mit Aether tüchtig aus und fällte aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure 0,6 g β-p-Toluylproprionsäure aus. Nachdem Trocknen der ätherischen Lösung und Verjagen des Aethers destillierte das Oxyd unter 9 mm Druck bei 117-118° konstant über. Die Gesamtausbeute an Oxyd betrug 4 g, das entspricht 43 % der theoretischen Ausbeute.

*Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Tolyltrimethyltetrahydrofuran.*

Entstehung des Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{18}$ bezw. $(C_{14}H_{18})_2$

a) Bei gewöhnlichem Druck und in der Kälte:

In eine Lösung von 3 g Oxyd in 10 ccm Eisessig wurde unter Eiskühlung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Bald konnte man die Entstehung eines Oeles beobachten und nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte hatten sich zwei scharf begrenzte Schichten gebildet. Nun wurde auf Eis gegossen und das entstandene gelbe Oel ausgeäthert und getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers versuchte ich den Körper unter vermindertem Druck zu destillieren. Die Temperatur des Oelbades hatte schon 220° erreicht und noch immer war der Kochpunkt der Substanz nicht erreicht. Ich unterbrach deshalb die Destillation. Das Oel im Kolben war zu einem klaren, glasartigen Körper erstarrt, der sich in Alkohol löste und daraus in unschönen gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 53° kristallisierte. Die Beilstein'sche Halogenprobe fiel negativ aus, Kaliumpermanganatlösung wurde nicht reduziert .

Die Analyse zeigte einen reinen Kohlenwasserstoff an.

I. 0,1087 g Subst.: 0,3595 g $CO_2$ u. 0,0950 g $H_2O$.

II. 0,1045 g Subst.: 0,3467 g $CO_2$ u. 0,0898$_5$ g $H_2O$.

Für $C_{14}H_{18}$ ber.: C = 90,25 %; H = 9,75 %.

I. gef.: C = 90,23 %; H = 9,78 %.

II. gef.: C = 90,51 %; H = 9,62 %.

Bei einem weiteren Versuche wurde die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat gewaschen und nach dem Trocknen der Aether in der Kälte abgesaugt. Das zurückgebliebene Oel wurde stark abgekühlt und wochenlang im evakuierten Exsiccator stehen gelassen, aber entgegen der Erwartung bildeten sich keine Kristalle, hingegen war eine fortwährende Bromwasserstoffabspaltung zu bemerken. Ich fraktionierte deshalb das gelbbraun gewordene Oel unter vermindertem Druck und erhielt unter 10 mm bei 125—137° einen Vorlauf und bei 137—139° eine Hauptfraktion. Die Beilstein'sche Probe zeigte bei der letzteren deutlich Halogen, jedoch konnte nach der Analyse Brom nur als Verunreinigung angenommen werden, denn an Stelle von 28,03 % Brom ergab die Analyse nur 5,93 %. Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (1 : 4) während einer Stunde unter Rückfluss konnte ich den Körper halogenfrei erhalten. Er destillierte unter 9 mm Druck bei 137—139° und bildete ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das Kaliumpermanganatlösung sofort reduzierte. Die Analyse lieferte keine einwandfreien Zahlen, immerhin wiesen sie bestimmt wiederum auf einen reinen Kohlenwasserstoff hin.

0,2645 g Subst.: 0,8724 g $CO_2$ u. 0,2335 g $H_2O$.

Für $C_{14}H_{18}$ ber.: C = 90,25 %; H = 9,75 %.
gef. beim flüss. Körp.: C = 89,98 %; H = 9,88 %.
» » fest. » C = 90,23 %; H = 9,75 %.

b) Im Bombenrohr und in der Wärme.

10 g Oxyd wurden mit dem doppelten Volumen gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und im Bombenrohr während 4½ Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen konnte man beim Oeffnen des Rohres fast keinen Druck wahrnehmen, hingegen wa-

ren zwei scharf getrennte violett gefärbte Schichten entstanden. Auf Eis gegossen bildeten sich neben einer zähen braunen Masse Oeltropfen, beides wurde ausgeäthert, mit Soda und Wasser gewaschen und mit gegl. Magnesiumsulfat getrocknet. Schon beim Verjagen des Aethers trat eine deutliche Bromwasserstoffabspaltung auf, trotzdem brachte ich den öligen Rückstand zur Destillation unter vermindertem Druck. Bei 135—140° destillierte unter 9 mm Druck eine bromhaltige Flüssigkeit über und zwischen 240—255° eine zähe, gelbgefärbte Masse, die schon im Kondensrohr des Destillierkolbens erstarrte. Deshalb war ein einheitliches Destillieren und eine genaue Ablesung des Thermometers unmöglich. Die Ausbeute des flüssigen Vorlaufes betrug 3 g, nach dem Behandeln mit methylalkoholischem Kali zeigte das Oel genau die Eigenschaften des unter a) erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffes. Von dem festen Körper entstanden 4 g, er liess sich aus Alkohol umkristallisieren und war identisch dem unter a) erhaltenen Kohlenwasserstoff. Die Analyse lieferte die entsprechenden Werte:

0,1367 g Subst.: 0,4516 g $CO_2$ und 0,1187 g $H_2O$.

Für $C_{14}H_{18}$ ber.: C = 90,25 %; H = 9,75 %.
gef.: C = 90,13 %; H = 9,72 %.

Der feste Kohlenwasserstoff ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht und in allen andern organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich. Die Lösungen, besonders in Benzol und Alkohol, fluoreszieren stark. Man reinigt den Körper am besten, indem man ihn aus einer im Kältegemisch abgekühlten alkoholischen Lösung mit Eisstücken ausfällt. Beim längeren Stehen sintern die

Kristalle zusammen, zu einer festen, glasartigen Masse.

Die Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) stimmt auf $(C_{14}H_{18})_2 = C_{28}H_{36} = 372$.

0,2324 g Subst. in 8,724 g Benzol; Depr. d. = 0,400°

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot 0{,}2324}{0{,}4 \cdot 8{,}724} = \underline{347{,}3 \text{ gef.}}$$

$K = 52{,}1$; statt 372 ber.

## Zusammenstellung der Resultate.

1. Aufklärung der Synthese der $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-isocrotonsäure.
2. Verbesserung der Synthese der $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-n-buttersäure.
3. Aethylester der $\gamma$-Methyl-$\gamma$-p-tolyl-n-buttersäure.
4. Säurechlorid der » » »
5. Synthese des 5-p-Tolylhexanon 2.
6. Semicarbazon des » »
7. Oxim des » »
8. Benzylidenverbdg. des »
9. Synthese des 1.6-Dimethyl-4-keto-tetrahydronaphtalins.
10. Semicarbazon des 1.6-Dimethyl-4-keto-tetrahydronaphtalins.
11. Oxim des 1.6-Dimethyl-4-keto-tetrahydronaphtalins.
12. Synthese des 1,4,6-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphtalins-4-ol.
13. Synthese des 1,4,6-Trimethyl $\Delta$3-dihydronaphtalins.
14. Synthese der 2-Acetyl-4-methyl-$\beta$-methyl-hydrozimtsäure.
15. Semicarbazon der 2-Acetyl-4-methyl-$\beta$-methyl-hydro-zimtsäure.
16. Synthese des 1.3.5-Trimethyl-inden-2aldehyd.
17. Semicarbazon des » »
18. Synthese des 2-p-Tolyl-2.5.5-trimethyl-tetrahydrofurans.
19. Darstellung des 1-p-Tolyl-1.4.4-trimethyl-butadien-1.3.

## Curriculum vitæ

Ich, Fritz Schütz, wurde am 12. Juli 1896 in Basel geboren, als Sohn des Franz Schütz, Färbereitechniker und seiner verstorbenen Gattin Emma, geborene Schenkel.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und drei Klassen der oberen Realschule. Im April 1914 trat ich als Volontaire in die Färbereiabteilung der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ein. Die erworbenen Kenntnisse im Färben konnte ich schon im Dezember des gleichen Jahres in einer Grossfärberei in Romanshorn praktisch verwerten. Vom Frühjahr 1915 bis zum Frühjahr 1916 besuchte ich zur weiteren Ausbildung die Chemieabteilung des Technikums in Winterthur, beschloss aber dann das Hochschulstudium zu ergreifen. Ich kehrte nach Basel zurück und erwarb im Herbst 1917 an der oberen Realschule das Reifezeugnis. Seit dem Wintersemester 1917/18 studierte ich an der hiesigen Universität Chemie als Hauptfach. Die ersten Semester erlitten längere Unterbrechungen durch den Militärdienst. Im Juni 1920 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie (Prof Dr. F. Fichter) und in physikalischer Chemie (Prof. Dr. A. L. Bernoulli), im November des folgenden Jahres dasjenige in organischer Chemie (Prof. Dr. H. Rupe).

Im Wintersemester 1921/22 begann ich unter der Leitung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, welche ich im Sommersemester 1924 zu Ende führte. Seit dem Frühjahr 1922 bin ich Lehrassistent im organischen Laboratorium.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren bin ich zu grossem Dank verpflichtet, mein besonderer Dank gebührt aber meinen hochverehrten Lehrern Prof. Dr. H. Rupe und Prof. Dr. F. Fichter für ihre Bemühungen und Ratschläge während meiner Studienzeit.